

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C07C 211/63, G03F 7/027, 7/004, C07D 471/04, 471/08</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/10964</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. März 2000 (02.03.00)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/05790 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 10. August 1999 (10.08.99) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 98810819.7 21. August 1998 (21.08.98) EP <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BAUDIN, Gisèle [CH/CH]; Chemin des Fauvettes 14, CH-1470 Estavayer-le-Lac (CH). TURNER, Sean, Colm [US/US]; 1514 Central St. #DD3, Evanston, IL 60201 (US). CUNNINGHAM, Allan, Francis [US/US]; 19 Lake Drive, Somers, NY 10589 (US). <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> PHOTOACTIVATABLE BASES CONTAINING NITROGEN <b>(54) Bezeichnung:</b> PHOTOAKTIVIERBARE STICKSTOFFHALTIGE BASEN <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to <math>\alpha</math>-ammonium, iminium or amidinium alkenes in the form of tetraaryl or triarylalkyl borate salts thereof which can be photochemically converted into amines, imines or amidines, in addition to a method for the production thereof. The invention also relates to basically polymerisable or cross-linkable compositions containing said <math>\alpha</math>-ammonium, iminium or amidinium alkenes in the form of tetraaryl or triarylalkyl borate salts thereof, a method for carrying out photochemically induced, basically catalysed reactions and the use thereof as photoinitiators for basally catalysed reactions.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die Erfindung betrifft <math>\alpha</math>-Ammonium-, Iminium- oder Amidiniumalkene in Form ihrer Tetraaryl- oder Triarylalkylboratsalze, welche photochemisch in Amine, Imine oder Amidine umgewandelt werden können, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Weitere Gegenstände der Erfindung sind basisch polymerisierbare oder vernetzbare Zusammensetzungen, enthaltend diese <math>\alpha</math>-Ammonium-, Iminium- oder Amidiniumalkene in Form ihrer Tetra- oder Triarylalkylboratsalze, ein Verfahren zur Durchführung photochemisch induzierter, basisch katalysierter Reaktionen sowie deren Verwendung als Photoinitiatoren für basisch katalysierte Reaktionen.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### Photoaktivierbare stickstoffhaltige Basen

Die Erfindung betrifft  $\alpha$ -Amonium-, Iminium- oder Amidiniumalkene in der Form ihrer Tetraaryl- oder Triarylalkylborat-Salze, ein Verfahren zu deren Herstellung, sowie zu deren photochemischer Spaltung unter Bildung eines Amins, Imins oder Amidins und ihrer Verwendung in basenkatalysiert vernetzbaren Systemen oder Hybridsystemen (sowohl radikalisch als auch basenkatalysiert polymerisierbare oder vernetzbare Zusammensetzungen).

$\alpha$ -Ammoniumalken-Salze, insbesondere 2-Arylallylammonium-Salze, sind bereits beispielsweise in US 3539632, J. Org. Chem. 52 (16) (1987), 3683 oder in J. Am. Chem. Soc. 101 (11) (1979), 3097, beschrieben.

Neben radikalisch polymerisierbaren Oligomeren oder Monomeren sind vor allem für photolithographische Verfahren basisch katalysierbare Systeme bekannt geworden. Diese Systeme benötigen einen Photoinitiator, der bei der Belichtung eine Base abspaltet. R. MacKean et al., Polym. Mater. Sci. Eng. (1992), 66, 237-238 berichten beispielsweise über Photostrukturierung von Polyimid, wobei als Photoinitiatoren spezifische Carbamate eingesetzt werden.

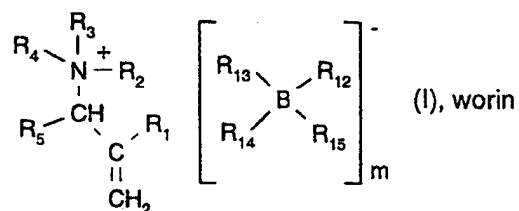
Die photolytische Generation von Basen und Photopolymerisationsreaktionen mit diesen Basen sind auch beschrieben, wobei Gebrauch gemacht wird von verschiedenen Typen von photolabilen Verbindungen, z.B. Carbamaten (Cameron et al., US Patent 5545509 und darin zitierte Referenzen; Cameron und Frechet, J. Am. Chem. Soc. (1991) 113, 4303),  $\alpha$ -Keto-Carbamate (Cameron et al., J. Am. Chem. Soc. (1996) 118, 12925), O-Acyloxime (Tsunooka et al., J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem. (1994), 32, 2177), Formamide (Nishikubo et al., Polym. J. (1993) 25, 421; idem, J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem. (1993), 31, 3013) und Co-Amin-Komplexe (C. Kotal et al. J. Electrochem. Soc. (1987), 134, 2280).

Es wurde nun überraschend gefunden, dass bestimmte  $\alpha$ -Ammonium-, Iminium- oder Amidiniumalkene in Form ihrer Tetraaryl- oder Triarylalkylboratsalze bei der Belichtung mit sichtbarem Licht oder UV-Licht eine Amin-, Imin- oder Amidinogruppe abspalten. Diese Gruppen sind genügend basisch, um eine Vielzahl von basisch katalysierbaren Reaktionen, insbesondere Polymerisationsreaktionen, auszulösen. Die Verbindungen weisen eine hohe Empfind-

lichkeit auf und je nach Wahl des Substitutionsmusters kann das Absorptionsspektrum in einem weiten Bereich variiert werden.

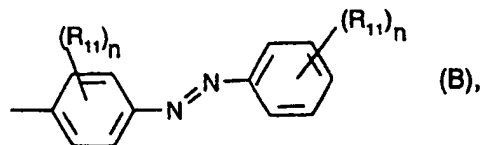
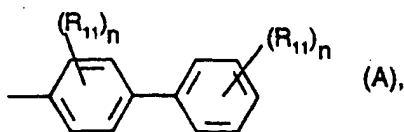
Die Verbindungen ermöglichen es, sogenannte Eintopfsysteme mit basisch katalysierbaren Oligomeren oder Monomeren herzustellen, die eine ausserordentlich hohe Lagerstabilität aufweisen. Erst nach der Belichtung wird beispielsweise eine Polymerisation ausgelöst. Die Systeme können vollständig oder weitgehend lösungsmittelfrei formuliert werden, da die Verbindungen in den Monomeren oder Oligomeren ohne Beeinflussung gelöst werden können. Der aktive Katalysator entsteht erst nach der Belichtung. Diese Systeme können für viele Zwecke eingesetzt werden, wie zum Beispiel für Lackierungen, Beschichtungen, Formmassen oder photolithographische Abbildungen.

Ein Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel (I)



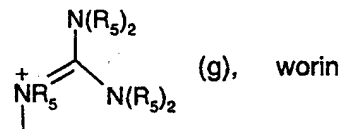
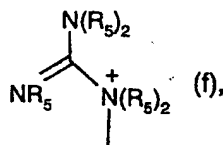
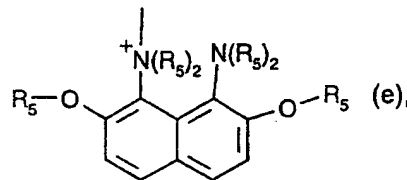
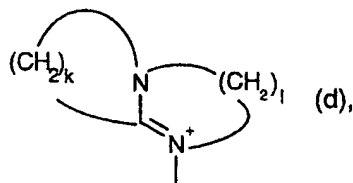
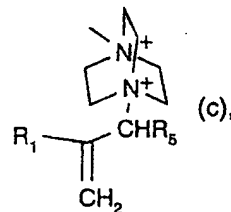
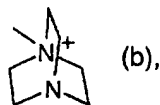
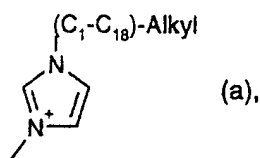
$m$  1 oder 2 ist und der Anzahl positiver Ladungen des Kations entspricht;

$\text{R}_1$  Phenyl, Naphthyl, Phenanthryl, Anthracyl, Pyrenyl, 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl, 5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthyl, Thienyl, Benzo[b]thienyl, Naphto[2,3-b]thienyl, Thianthrenyl, Dibenzofuryl, Chromenyl, Xanthenyl, Thioxanthenyl, Phenoxathiinyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Indolizinyll, Isoindolyl, Indolyl, Indazolyl, Purinyl, Chinolizinyll, Isochinolyl, Chinolyl, Phthalazinyl, Naphthyridinyl, Chinoxalinyll, Chinazolinyll, Cinnolinyll, Pteridinyl, Carbazolyl,  $\beta$ -Carbolinyll, Phenanthridinyl, Acridinyl, Perimidinyl, Phenanthrolinyll, Phenazinyl, Isothiazolyl, Phenothiazinyl, Isoxazolyl, Furazanyl, Terphenyl, Stilbenyl, Fluorenyll oder Phenoxazinyl darstellt, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ -Alkenyl,  $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ -Alkinyll,  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Halogenalkyl,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NR}_6\text{R}_7$ ,  $\text{N}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{OR}_8$ ,  $\text{SR}_8$ ,  $\text{C(O)R}_9$ ,  $\text{C(O)OR}_{10}$  oder Halogen ein- oder mehrfach substituiert sind, oder  $\text{R}_1$  einen Rest der Formeln A oder B



bedeutet;

$R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{18}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{18}$ -Alkynyl oder Phenyl sind oder unabhängig voneinander  $R_2$  und  $R_3$  und/oder  $R_4$  und  $R_3$  eine  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkylenbrücke bilden; oder  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, eine Phosphazenen-Base vom Typ  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_4$  oder eine Gruppe der Strukturformeln (a), (b), (c), (d), (e), (f) oder (g) bilden



$k$  und  $l$  unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 12 bedeuten;

$R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$  und  $R_{10}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl sind;

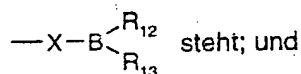
$R_{11}$   $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkynyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Halogenalkyl,  $NO_2$ ,  $NR_6R_7$ ,  $OH$ ,  $CN$ ,  $OR_8$ ,  $SR_8$ ,  $C(O)R_9$ ,  $C(O)OR_{10}$  oder Halogen ist; und

$n$  0 oder eine Zahl 1, 2 oder 3 ist;

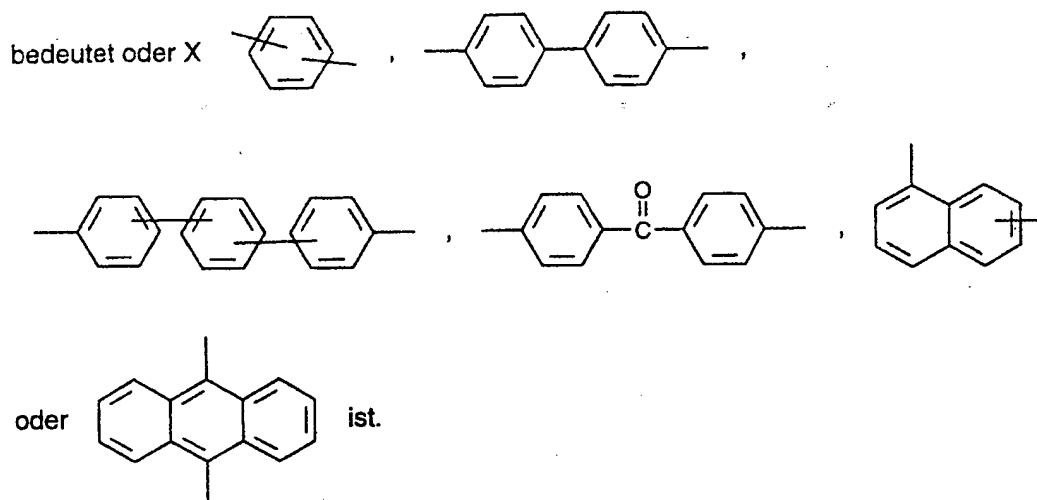
$R_{12}$ ,  $R_{13}$  und  $R_{14}$  für Phenyl oder einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff stehen, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{18}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{18}$ -Alkynyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Halogenalkyl,  $NO_2$ ,  $OH$ ,  $CN$ ,  $OR_8$ ,  $SR_8$ ,  $C(O)R_9$ ,  $C(O)OR_{10}$  oder Halogen ein- oder mehrfach substituiert sind;

$R_{15}$   $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, Phenyl oder einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff darstellt, wobei die Reste Phenyl und aromatischer Kohlenwasserstoff unsubstituiert oder mit  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{18}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{18}$ -Alkynyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Halogenalkyl,  $NO_2$ ,  $OH$ ,  $CN$ ,  $OR_8$ ,  $SR_8$ ,  $C(O)R_9$ ,

C(O)OR<sub>10</sub> oder Halogen ein- oder mehrfach substituiert sind, oder R<sub>15</sub> für einen Rest



X C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylen, welches durch -O-, -S- oder NR<sub>8</sub> unterbrochen ist,



Durch die Wahl des aromatischen oder heteroaromatischen Rest R<sub>1</sub> sowie des jeweiligen Borat-Anions lässt sich das Maximum der Absorption in einem weiten Bereich variieren und damit die Photoempfindlichkeit der Verbindungen vom UV bis in den Tageslichtbereich hinein verschieben.

Alkyl in den verschiedenen Resten mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, 2-Ethylbutyl, n-Pentyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, 1-Methylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylpentyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, 1-Methylundecyl, Dodecyl, 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl.

Bevorzugt ist Alkyl mit 1 bis 12 oder 1 bis 8, insbesondere 1 bis 6 oder 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Alkenyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-2,4-Pentadienyl, 3-Methyl-2-

butenyl, n-2-Octenyl, n-2-Dodecenyl, iso-Dodecenyl, Oleyl, n-2-Octadecenyl oder n-4-Octadecenyl.

Bevorzugt ist Alkenyl mit 3 bis 12, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Alkynyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Propinyl (  $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$  ), 2-Butinyl, 3-Butinyl, n-2-Octinyl, oder n-2-Octadecinyl. Bevorzugt ist Alkynyl mit 3 bis 12, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Die  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkylenbrücke bedeutet Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen oder Dodecylen.

Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

Beispiele für  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Halogenalkyl sind ganz oder teilweise halogeniertes  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl. Beispiele hierfür sind die Stellungsisomeren von Mono- bis Decafluorpentyl, Mono- bis Octafluorbutyl, Mono- bis Hexafluorpropyl, Mono- bis Tetrafluorethyl sowie Mono- und Difluormethyl sowie die entsprechenden Chlor, Brom und Iod Verbindungen. Bevorzugt sind die perfluorierten Alkylreste. Beispiele hierfür sind Perfluorpentyl, Perfluorbutyl, Perfluorpropyl, Perfluorethyl und insbesondere Trifluormethyl.

Beispiele für die  $\text{NR}_6\text{R}_7$  Aminogruppe sind die jeweiligen Monoalkyl- oder Dialkylaminogruppen wie Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Butylamino, Pentylamino, Hexylamino, Octadecylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Diisopropylamino, Di-n-butylamino, Di-isobutylamino, Dipentylamino, Dihexylamino oder Dioctadecylamino. Weitere Dialkylaminogruppen sind solche, bei denen die beiden Reste unabhängig voneinander verzweigt oder unverzweigt sind wie beispielsweise Methylethylamino, Methyl-n-propylamino, Methylisopropylamino, Methyl-n-butylamino, Methylisobutylamino, Ethylisopropylamino, Ethyl-n-butylamino, Ethylisobutylamino, Ethyl-tert-butylamino, Isopropyl-n-butylamino oder Isopropylisobutylamino.

Die Alkoxygruppe  $\text{OR}_8$  mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Decyloxy, Tetradecyloxy, Hexadecyloxy oder Octadecyloxy.

Bevorzugt ist Alkoxy mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, z.B. 1 bis 6 oder 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Beispiele für die Thioalkylgruppe  $SR_8$  sind Thiomethyl, Thioethyl, Thiopropyl, Thiobutyl, Thiopentyl, Thiohexyl, Thioheptyl, Thiooctyl oder Thiooctadecyl, wobei die Alkylreste linear oder verzweigt sein können.

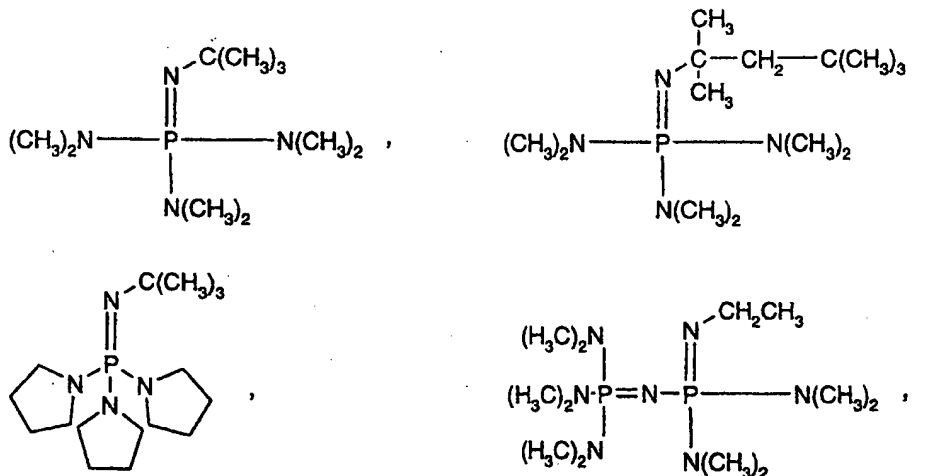
Aromatische Kohlenwasserstoffe, wie sie z.B. in den erfindungsgemässen Verbindungen ( $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$  oder  $R_{15}$ ) enthalten sein können, können z.B. ein oder mehrere, insbesondere ein oder zwei, Heteroatome enthalten. Als Heteroatome kommen z.B. N, O, P oder S, bevorzugt N oder O, in Frage. Beispiele für aromatische Kohlenwasserstoffe sind: Phenyl,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthyl, Stilbenyl, Biphenyl, o-, m-, p-Terphenyl, Triphenylphenyl, Binaphthyl, Anthracyl, Phenanthryl, Pyrenyl, Furan-2-yl oder Furan-3-yl, Thiophen-2-yl oder Thiophen-3-yl, Pyridin-2-yl, Pyridin-3-yl oder Pyridin-4-yl, Chinolyl oder Isochinolyl.

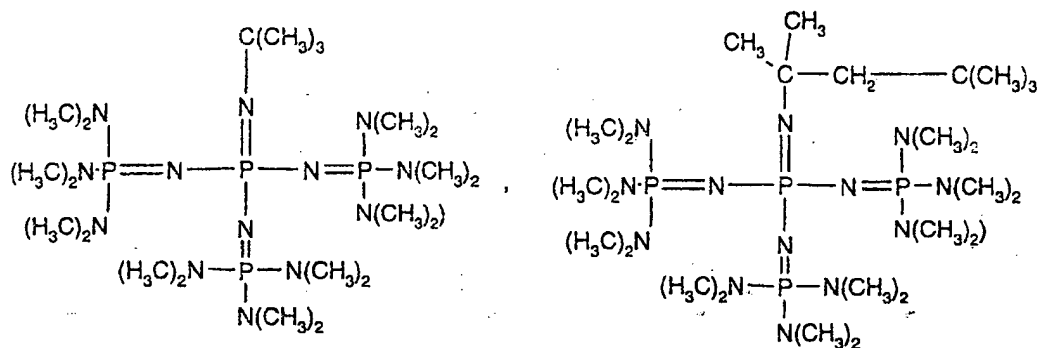
Beispiele für den Rest  $R_1$  sind Phenyl, Naphthyl, Phenanthryl, Anthracyl, Pyrenyl, 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl, 5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthyl, Thienyl, Benzo[b]thienyl, Naphto[2,3-b]thienyl, Thiathrenyl, Dibenzofuryl, Chromenyl, Xanthenyl, Phenoxathiinyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Indolizinyl, Isoindolyl, Indolyl, Indazolyl, Purinyl, Chinolizinyl, Isochinolyl, Chinolyl, Phthalazinyl, Naphthyridinyl, Chinoxaliny, Chinazolinyl, Cinnoliny, Pteridinyl, Carbazolyl,  $\beta$ -Carboliny, Phenanthridinyl, Acridinyl, Perimidinyl, Phenanthrolinyl, Phenazinyl, Isothiazolyl, Phenothiazinyl, Isoxazolyl, Furazanyl, Biphenyl, Stilbenyl, Terphenyl, Fluorenyl, Phenoxazinyl, Methoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2,4,6-Trimethoxyphenyl, Bromphenyl, Toluy, Xyl, Mesityl, Nitrophenyl, Dimethylaminophenyl, Diethylaminophenyl, Aminophenyl, Diamionophenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Phenylamino-4-naphthyl, 1-Methylnaphthyl, 2-Methylnaphthyl, 1-Methoxy-2-naphthyl, 2-Methoxy-1-naphthyl, 1-Dimethylamino-2-naphthyl, 1,2-Dimethyl-4-naphthyl, 1,2-Dimethyl-6-naphthyl, 1,2-Dimethyl-7-naphthyl, 1,3-Dimethyl-6-naphthyl, 1,4-Dimethyl-6-naphthyl, 1,5-Dimethyl-2-naphthyl, 1,6-Dimethyl-2-naphthyl, 1-Hydroxy-2-naphthyl, 2-Hydroxy-1-naphthyl, 1,4-Dihydroxy-2-naphthyl, 7-Phenanthryl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 3-Benzo[b]thienyl, 5-Benzo[b]thienyl, 2-Benzo[b]thienyl, 4-Dibenzofuryl, 4,7-Dibenzofuryl, 4-Methyl-7-dibenzofuryl, 2-Xanthenyl, 8-Methyl-2-xanthenyl, 3-Xanthenyl, 2-Phenoxathiinyl, 2,7-Phenoxathiinyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 5-Methyl-3-pyrrolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 5-Imidazolyl, 2-Methyl-4-imidazolyl, 2-Ethyl-4-imidazolyl, 2-Ethyl-5-imidazolyl, 3-Pyrazolyl, 1-Methyl-3-pyrazolyl, 1-



Propyl-4-pyrazolyl, 2-Pyrazinyl, 5,6-Dimethyl-2-pyrazinyl, 2-Indoliziny, 2-Methyl-3-isoindolyl, 2-Methyl-1-isoindolyl, 1-Methyl-2-indolyl, 1-Methyl-3-indolyl, 1,5-Dimethyl-2-indolyl, 1-Methyl-3-indazolyl, 2,7-dimethyl-8-puriny, 2-Methoxy-7-methyl-8-puriny, 2-Chinoliziny, 3-Isochinolyl, 6-Isochinolyl, 7-Isochinolyl, Isochinolyl, 3-Methoxy-6-isochinolyl, 2-Chinolyl, 6-Chinolyl, 7-Chinolyl, 2-Methoxy-3-chinolyl, 2-Methoxy-6-chinolyl, 6-Phthalazinyl, 7-Phthalazinyl, 1-Methoxy-6-phthalazinyl, 1,4-Dimethoxy-6-phthalazinyl, 1,8-Naphthyridin-2-yl, 2-Chinoxaliny, 6-Chinoxaliny, 2,3-Dimethyl-6-chinoxaliny, 2,3-Dimethoxy-6-chinoxaliny, 2-Chinazoliny, 7-Chinazoliny, 2-Dimethylamino-6-chinazoliny, 3-Cinnoliny, 6-Cinnoliny, 7-Cinnoliny, 3-Methoxy-7-cinnoliny, 2-Pteridiny, 6-Pteridiny, 7-Pteridiny, 6,7-Dimethoxy-2-pteridiny, 2-Carbazolyl, 3-Carbazolyl, 9-Methyl-2-Carbazolyl, 9-Methyl-3-Carbazolyl,  $\beta$ -Carbolin-3-yl, 1-Methyl- $\beta$ -carbolin-3-yl, 1-Methyl- $\beta$ -Carbolin-6-yl, 3-Phenanthridiny, 2-Acridiny, 3-Acridiny, 2-Perimidiny, 1-Methyl-5-perimidiny, 5-Phenanthroliny, 6-Phenanthroliny, 1-Phenaziny, 2-Phenaziny, 3-Isythiazolyl, 4-Isythiazolyl, 5-Isythiazolyl, 2-Phenothiaziny, 3-Phenothiaziny, 10-Methyl-3-phenothiaziny, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 4-Methyl-3-furazany, 2-Phenoxaziny oder 10-Methyl-2-phenoxaziny.

Beispiele für Phosphazen-Basen vom Typ P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> oder P<sub>4</sub> sind



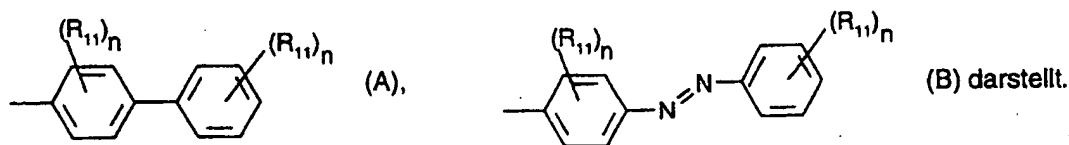


wobei die Phosphazenenbasen sowohl über den Iminstickstoff als auch über eines der tertiären Stickstoffatome an die  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Alkens gebunden sein können.

Bevorzugt sind sie über eines der tertiären Stickstoffatome an die  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Ketons gebunden.

Phosphazenenbasen vom Typ P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> oder P<sub>4</sub> sind dem Fachmann bekannt und werden z.B in Chemikalienkatalogen angeboten. Beispiele für diese Nomenklatur sind ausserdem in Angew. Chem. 1993, 105, 1420 beschrieben.

Bevorzugt bedeutet R<sub>1</sub> Phenyl, Naphthyl, Phenanthryl, Anthracyl, Pyrenyl, 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl, 5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthyl, Thienyl, Benzo[b]thienyl, Naphto[2,3-b]thienyl, Thiathrenyl, Dibenzofuryl, Chromenyl, Xanthenyl, Thioxanthyl, Phenoxathiinyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Indoliziny, Isoindolyl, Indolyl, Indazolyl, Purinyl, Chinoliziny, Isochinolyl, Chinolyl, Phthalazinyl, Naphthyridinyl, Chinoxaliny, Chinazoliny, Cinnoliny, Pteridinyl, Carbazolyl, β-Carboliny, Phenanthridinyl, Acridinyl, Perimidinyl, Phenanthrolinyl, Phenazinyl, Isothiazolyl, Phenothiazinyl, Isoxazolyl, Furazanyl, Terphenyl, Stilbenyl, Fluorenyl oder Phenoxazinyl, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkiny, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Halogenalkyl, NO<sub>2</sub>, NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, N<sub>3</sub>, OH, CN, OR<sub>8</sub>, SR<sub>8</sub>, C(O)R<sub>9</sub>, C(O)OR<sub>10</sub> oder Halogen ein- oder mehrfach substituiert sind; oder R<sub>1</sub> einen Rest der Formeln A oder B



Besonders bevorzugt bedeutet  $R_1$  Phenyl, Naphthyl, Pyrenyl, Thioxanthyl oder Phenothiazinyl, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Halogenalkyl,  $NR_6R_7$ , CN,  $NO_2$ ,  $SR_8$  oder  $OR_8$  ein- oder mehrfach substituiert sind.

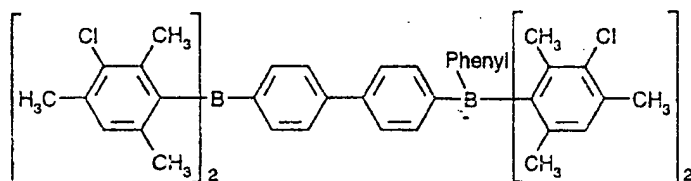
Bevorzugt bedeuten  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl oder es bilden unabhängig voneinander  $R_2$  und  $R_3$  und/oder  $R_4$  und  $R_3$  eine  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkylbrücke; oder  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  bilden mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, eine Gruppe der Strukturformeln (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), wie vorstehend angegeben, oder eine Phosphazenen-Base vom Typ  $P_1$ ,  $P_2$  oder  $P_4$ .

k und l bedeuten unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 12, bevorzugt bedeuten sie eine Zahl von 2 bis 6.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen, worin  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl sind oder  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  mit dem Stickstoffatom eine Gruppe der Strukturformeln (a), (b), (c), (d) oder (e), wie vorstehend angegeben, bilden.

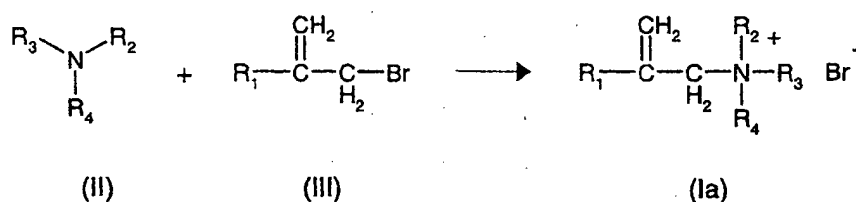
Bevorzugt bedeuten  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$  Phenyl, Biphenyl, Naphthyl, Anthracyl oder Phenanthryl, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Halogenalkyl,  $NO_2$ , OH, CN,  $OR_8$ , oder Halogen ein- oder mehrfach substituiert sind und  $R_{15}$  bedeutet  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder mit  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Halogenalkyl,  $NO_2$ , OH, CN,  $OR_8$  oder Halogen ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl.

Geeignete Boratanionen zum Stickstoffbasenkation in den Verbindungen der Formel I sind beispielsweise auch US 4772530, GB 2307474, GB 2307473, GB 2307472, EP 775706 zu entnehmen. Beispiele sind Triphenylbutylborat, Triphenylhexylborat, Triphenylmethylborat, Dimesityl-phenyl-methyl- oder -butylborat, Di(bromomesityl)-phenyl-methyl- oder -butylborat, Tris(3-fluorphenyl)-hexylborat, Tris(3-fluorphenyl)-methyl- oder -butylborat, Dichloromesityl-phenyl-methyl- oder -butylborat, Tris(dichloromesityl)-methylborat, Tris(3-chlorphenyl)-hexylborat, Tris(3-chlorphenyl)-methyl- oder -butylborat, Tris(3-bromphenyl)-hexylborat, Tris(3-bromphenyl)-methyl- oder -butylborat, Tris(3,5-difluorphenyl)-hexylborat, Dimesityl-biphenyl-butylborat, Dimesityl-naphthylmethyl- oder -butylborat, Di(o-tolyl)-9-anthracyl-methyl- oder -butylborat, Dimesityl-9-phenanthryl-phenyl- oder -butylborat oder

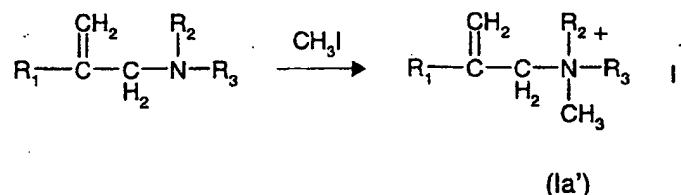


Die Herstellung dieser Anionen ist in den vorstehend genannten Publikationen beschrieben.

Die Herstellung der Bromide oder Jodide der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I (=Formel Ia, bzw. Ia') erfolgt beispielsweise durch Umsetzung eines Amins der Formel II mit einem  $\alpha$ -Halogenalken der Formel III



Die Herstellung der Halogenide kann beispielsweise auch durch Alkylierung eines aromatisch substituierten  $\alpha$ -Aminoalkens erfolgen:



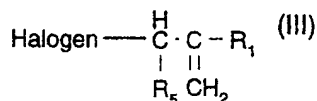
Aus den entsprechenden Halogeniden der erfindungsgemässen Verbindungen lassen sich durch Anionenaustauschreaktionen die jeweiligen Borate erhalten. Die Reaktion kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Vorteilhaft wird ein Lösungsmittel oder Gemisch von Lösungsmitteln mitverwendet, zum Beispiel Wasser, Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol), halogenierte Kohlenwasserstoffe (Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol), Alkanole (Methanol, Ethanol, Ethylenglykolmonomethylether), und Ether (Diethylether, Dibutylether, Ethylenglykoldimethylether) oder Gemische davon.

Die Reaktion wird zweckmässig in einem Temperaturbereich von  $-10^\circ\text{C}$  bis  $+100^\circ\text{C}$  durchgeführt. Bevorzugt wird sie bei  $10^\circ\text{C}$  bis  $50^\circ\text{C}$  durchgeführt.

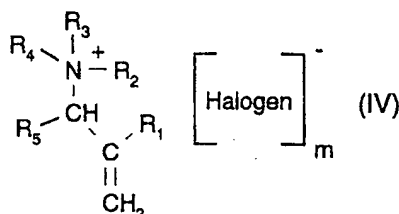
Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, wobei in einem ersten Schritt eine Stickstoffbase der Formel II



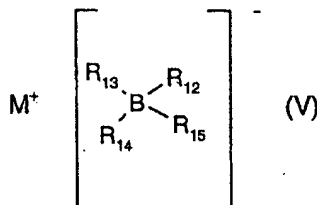
mit einem  $\alpha$ -Halogenalken der Formel III



zu einer Verbindung der Formel IV



umgesetzt wird und in einem zweiten Schritt die Verbindungen der Formel IV mit einer Verbindung der Formel V



zur Verbindung der Formel I umgesetzt wird, worin

Halogen Brom oder Iod bedeutet und

M Na, K oder Ammonium ist, und die Reste

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_{12}, \text{R}_{13}, \text{R}_{14}$  und  $\text{R}_{15}$  die vorstehend angegebenen Bedeutungen einschliesslich der Bevorzugen haben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, enthaltend

A) mindestens eine Verbindung der Formel (I), wie vorstehend beschrieben, und

B) mindestens eine organische Verbindung, welche zu einer basenkatalysierten Additions- oder Substitutionsreaktion befähigt ist.

Als Komponente B) in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen kommen beispielsweise Epoxysysteme in Frage. Für die Herstellung von erfindungsgemässen härtbaren Ge-

mischen mit Epoxidharzen als Komponente B) eignen sich die in der Epoxidharztechnik üblichen Epoxidharze. Beispiele für solche Epoxidharze sind:

I) Polyglycidyl- und Poly-( $\beta$ -methylglycidyl)-ester, erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül und Epichlorhydrin bzw.  $\beta$ -Methylepichlorhydrin. Die Umsetzung erfolgt zweckmässig in der Gegenwart von Basen.

Als Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül können aliphatische Polycarbonsäuren verwendet werden. Beispiele für solche Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder dimerisierte bzw. trimerisierte Linolsäure. Es können aber auch cycloaliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder 4-Methylhexahydrophthalsäure. Weiterhin können aromatische Polycarbonsäuren Verwendung finden, wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.

II) Polyglycidyl- oder Poly-( $\beta$ -methylglycidyl)-ether, erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei freien alkoholischen Hydroxygruppen und/oder phenolischen Hydroxygruppen und Epichlorhydrin oder  $\beta$ -Methylepichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen, oder in Anwesenheit eines sauren Katalysators und anschliessende Alkalibehandlung.

Die Glycidylether dieses Typs leiten sich beispielsweise von acyclischen Alkoholen ab, wie von Ethylenglykol, Diethylenglykol und höheren Poly-(oxyethylen)-glykolen, Propan-1,2-diol oder Poly-(oxypropylen)-glykolen, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Poly-(oxytetramethylen)-glykolen, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, sowie von Polyepichlorhydrinen. Sie leiten sich aber auch beispielsweise von cycloaliphatischen Alkoholen, wie 1,4-Cyclohexandimethanol, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan oder 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, ab oder sie besitzen aromatische Kerne, wie N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-anilin oder p,p'-Bis-(2-hydroxyethylamino)-diphenylmethan. Die Glycidylether können sich auch von einkernigen Phenolen ableiten, wie beispielsweise von Resorcin oder Hydrochinon, oder sie basieren auf mehrkernigen Phenolen, wie beispielsweise Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan sowie von Novolaken, erhältlich durch Kondensation von Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral oder Furfuraldehyd, mit Phenolen, wie Phenol, oder mit Phenolen, die im Kern mit Chloratomen oder C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-Alkylgruppen substituiert sind, wie beispielsweise 4-Chlorphenol, 2-Methylphenol, oder 4-tert.-Butylphenol oder durch Kondensation mit Bisphenolen, solche der oben genannten Art.

III) Poly-(N-glycidyl)-verbindungen, erhältlich durch Dehydrochlorierung der Reaktionsprodukte von Epichlorhydrin mit Aminen, die mindestens zwei Aminwasserstoffatome enthalten. Bei diesen Aminen handelt es sich zum Beispiel um Anilin, n-Butylamin, Bis(4-aminophenyl)-methan, m-Xylylendiamin oder Bis-(4-methylaminophenyl)-methan.

Zu den Poly-(N-glycidyl)-verbindungen zählen aber auch Triglycidylisocyanurat, N,N'-Diglycidyl-derivate von Cycloalkylenharnstoffen, wie Ethylenharnstoff oder 1,3-Propylenharnstoff, und Diglycidyl-derivate von Hydantoinen, wie von 5,5-Dimethylhydantoin.

IV) Poly-(S-glycidyl)-verbindungen, beispielsweise Di-S-glycidyl-derivate, die sich von Dithiolen, wie beispielsweise Ethan-1,2-dithiol oder Bis-(4-mercaptomethylphenyl)-ether ableiten.

V) Cycloaliphatische Epoxidharze, beispielsweise Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)-ether, 2,3-Epoxycyclopentylglycidylether, 1,2-Bis-(2,3-epoxycyclopentyloxy)-ethan oder 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat.

Es lassen sich aber auch Epoxidharze verwenden, bei denen die 1,2-Epoxidgruppen an unterschiedliche Heteroatome bzw. funktionelle Gruppen gebunden sind; zu diesen Verbindungen zählen beispielsweise das N,N,O-Triglycidyl-derivat des 4-Aminophenols, der Glycidyl-ether-glycidylester der Salicylsäure, N-Glycidyl-N'-(2-glycidyloxypropyl)-5,5-dimethylhydantoin oder 2-Glycidyloxy-1,3-bis-(5,5-dimethyl-1-glycidylhydantoin-3-yl)-propan.

Als Komponente B) können auch Gemische von Epoxidharzen verwendet werden.

Erfindungsgemäss ist daher auch eine Zusammensetzung, worin die Komponente B) ein Epoxidharz oder ein Gemisch aus verschiedenen Epoxidharzen ist.

Die basenkatalysierte Additions-oder Substitutionsreaktion kann mit niedermolekularen Verbindungen (Monomeren), mit Oligomeren, mit polymeren Verbindungen oder mit einem Gemisch dieser Verbindungen durchgeführt werden. Beispiele für Reaktionen, die sowohl an Monomeren als auch an Oligomeren/Polymeren mit den erfindungsgemässen Photoinitiatoren durchgeführt werden können, sind die Knoevenagel-Reaktion oder die Michael-Addition.

Von besonderer Bedeutung sind Zusammensetzungen, worin die Komponente B) ein anionisch polymerisierbares oder vernetzbares organisches Material ist.

Das organische Material kann in Form von einfach- oder mehrfach-funktionellen Monomeren, Oligomeren oder Polymeren vorliegen.

Besonders bevorzugte oligomere/polymere Systeme sind Bindemittel bzw. Lacksysteme wie sie in der Beschichtungsindustrie üblich sind.

Beispiele für solche basisch katalysierbare Bindemittel, bzw. Lacksysteme sind:

- a) Acrylatcopolymere mit Alkoxysilan- bzw. Alkoxysiloxan-Seitengruppen, beispielsweise die im US 4772672 oder US 4444974 beschriebenen Polymeren;
- b) Zweikomponentensysteme aus hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylaten, Polyestern und/oder Polyethern und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten;
- c) Zweikomponentensysteme aus funktionellen Polyacrylaten und einem Polyepoxid, wobei das Polyacrylat Carboxyl- oder Anhydridgruppen enthält;
- d) Zweikomponentensysteme aus fluormodifizierten oder siliconmodifizierten hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylaten, Polyestern und/oder Polyethern und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten;
- e) Zweikomponentensysteme aus (Poly)ketiminen und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten;
- f) Zweikomponentensysteme aus (Poly)ketiminen und ungesättigten Acrylatharzen oder Acetoacetatharzen oder Methyl- $\alpha$ -acrylamido-methylglykolat;
- h) Zweikomponentensysteme aus (Poly)oxazolidinen und anhydridgruppenhaltigen Polyacrylaten oder ungesättigten Acrylatharzen oder Polyisocyanaten;
- i) Zweikomponentensysteme aus epoxygruppenhaltigen Polyacrylaten und carboxylgruppenhaltigen Polyacrylaten;
- l) Polymere auf Basis von Allyl-glycidylether;
- m) Zweikomponentensysteme aus einem (Poly)alkohol und einem (Poly)isocyanat;
- n) Zweikomponentensysteme aus einer  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindung und einem aktivierte  $\text{CH}_2$ -Gruppen enthaltendem Polymer, wobei die aktivierten  $\text{CH}_2$ -Gruppen entweder in der Hauptkette oder in der Nebenkette oder in beiden enthalten sein können, wie dies beispielsweise in der EP 161697 für (Poly)malonatgruppen beschrieben ist. Andere Verbindungen mit aktivierten  $\text{CH}_2$ -Gruppen sind (Poly)acetoacetate und (Poly)cynoacetate.

Innerhalb dieser basisch katalysierbaren Bindemittel sind folgende besonders bevorzugt:

- b) Zweikomponentensysteme aus hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylaten, Polyestern und/oder Polyethern und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten;



- c) Zweikomponentensysteme aus funktionellen Polyacrylaten und einem Polyepoxid, wobei das Polyacrylat Carboxyl- oder Anhydridgruppen enthält;
- i) Zweikomponentensysteme aus epoxygruppenhaltigen Polyacrylaten und carboxylgruppenhaltigen Polyacrylaten;
- m) Zweikomponentensysteme aus einem (Poly)alkohol und einem (Poly)isocyanat, und
- n) Zweikomponentensysteme aus einer  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindung und einem aktivierte  $\text{CH}_2$ -Gruppen enthaltendem Polymer, wobei die aktivierten  $\text{CH}_2$ -Gruppen entweder in der Hauptkette oder in der Nebenkette oder in beiden enthalten sein können. Andere Verbindungen mit aktivierten  $\text{CH}_2$ -Gruppen sind (Poly)acetoacetate und (Poly)cianoacetate.

Zweikomponentensysteme aus einer  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindung und einem (Poly)malonat sowie deren Herstellung sind in der EP 161687 beschrieben. Die Malonatgruppe kann dabei in einem Polyurethan, Polyester, Polyacrylat, Epoxidharz, Polyamid oder Polyvinyl Polymer entweder in der Hauptkette oder in einer Seitenkette gebunden sein. Als  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindung kann jede durch eine Carbonylgruppe aktivierte Doppelbindung eingesetzt werden. Beispiele sind Ester oder Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure. In den Estergruppen können auch zusätzliche Hydroxylgruppen vorhanden sein. Auch Di- und Triester sind möglich.

Typisch sind zum Beispiel Hexandioldiacrylat oder Trimethylolpropantriacyrlat. Anstelle der Acrylsäure können auch andere Säuren und deren Ester oder Amide verwendet werden wie zum Beispiel Crotonsäure oder Zimtsäure.

Die Komponenten des Systems reagieren unter Basenkatalyse bei Raumtemperatur miteinander und bilden ein vernetztes Beschichtungssystem, welches für viele Anwendungen geeignet ist. Aufgrund seiner bereits guten Witterungsbeständigkeit ist es zum Beispiel auch für Aussenanwendungen geeignet und kann bei Bedarf zusätzlich durch UV-Absorber und andere Lichtschutzmittel stabilisiert werden.

Die Zusammensetzungen enthalten den Photoinitiator, Komponente A), vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B).

Die photopolymerisierbaren Gemische können ausser dem Photoinitiator, Komponente A), verschiedene Additive enthalten. Beispiele hierfür sind thermische Inhibitoren, die eine vor-

zeitige Polymerisation verhindern sollen; wie z.B. Hydrochinon, Hydrochinonderivate, p-Methoxyphenol,  $\beta$ -Naphthol oder sterisch gehinderte Phenole wie z.B. 2,6-Di(tert-butyl)-p-kresol. Zur Erhöhung der Dunkellagerstabilität können z.B. Kupferverbindungen, wie Kupfernaphthenat, -stearat oder -octat, Phosphorverbindungen, wie z.B. Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quartäre Ammoniumverbindungen, wie z.B. Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethylbenzylammoniumchlorid, oder Hydroxylaminderivate, wie z.B. N-Diethyl-hydroxylamin verwendet werden. Zwecks Ausschluss des Luftsauerstoffes während der Polymerisation können Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zugesetzt werden, die bei Beginn der Polymerisation wegen mangelnder Löslichkeit im Polymeren an die Oberfläche wandern und eine transparente Oberflächenschicht bilden, welche den Zutritt von Luft verhindert. Ebenso kann eine sauerstoffundurchlässige Schicht aufgetragen werden. Als Lichtschutzmittel können in geringer Menge UV-Absorber, wie z.B. solche vom Hydroxyphenyl-benzotriazol-, Hydroxyphenyl-benzophenon-, Oxalsäureamid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typ, zugesetzt werden. Es können einzelne oder Mischungen dieser Verbindungen mit oder ohne Einsatz von sterisch gehinderten Aminen (HALS) verwendet werden.

Beispiele für solche UV-Absorber und Lichtschutzmittel sind nachfolgend angegeben.

1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z.B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-1, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonyl]phenyl)-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonyl]phenyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonyl]phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-

methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300;  $[R-CH_2-CH_2-COO(CH_2)_3]_2$  mit  $R = 3'$ -tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl.

2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, wie z.B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.

4. Acrylate, wie z.B.  $\alpha$ -Cyan- $\beta,\beta$ -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester,  $\alpha$ -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester,  $\alpha$ -Cyano- $\beta$ -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester,  $\alpha$ -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-( $\beta$ -Carbomethoxy- $\beta$ -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

5. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylen-diamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetracarboxylat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro-[4.5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylen-diamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-äthan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-penta-methyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion.

6. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z.B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxy-phenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-dodecyl/tridecyl-oxy-(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

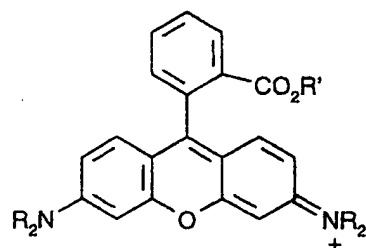
8. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenyl-di-alkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpenta-erythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-penta-erythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.

Beispiele für weitere Zusätze sind:

Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Glaskugeln, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß, Graphit, Holzmehl und Mehle oder Fasern anderer Naturprodukte, synthetische Fasern.

Sonstige Zusätze, wie z.B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Rheologieadditive, Katalysatoren, Verlaufshilfsmittel, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

Neben den vorstehend angegebenen Additiven können noch zusätzliche Coinitiatoren vorhanden sein. In der Regel handelt es sich dabei um Farbstoffe, die beispielsweise durch Energieübertragung oder Elektronenübertragung die Gesamtquantenausbeute verbessern. Geeignete Farbstoffe, welche als Coinitiatoren zugesetzt werden können, sind z.B. Triarylmethane, z.B. Malachit Grün, Indoline, Thiazine, z.B. Methylene Blau, Xanthone, Thioxanthone, Oxazine, Acridine oder Phenazine, z.B. Safranin, und Rhodamine der Formel



worin R für Alkyl- oder Arylreste steht und R' Wasserstoff, ei-

nen Alkyl- oder Arylrest darstellt, z.B. Rhodamin B, Rhodamin 6G oder Violamin R, ausserdem Sulforhodamin B oder Sulforhodamin G.

Bevorzugt sind Thioxanthone, Oxazine, Acridine, Phenazine und Rhodamine.

Ebenfalls geeignet sind in diesem Zusammenhang Kombinationen von Farbstoffen mit Boraten wie sie beispielsweise in US 4772530, GB 2307474, GB 2307473, GB 2307472 und EP 775706 beschrieben sind.

Neben den vorstehend beschriebenen basisch katalysierbaren (härtbaren) Bindemitteln, Komponente B), kann die Zusammensetzung auch noch weitere Bindemittel enthalten. Möglich sind zum Beispiel weitere olefinisch ungesättigte Verbindungen. Die ungesättigten Verbindungen können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein. Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkylacrylate oder -methacrylate, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methyl- oder Ethylmethacrylat. Interessant sind auch Siliconacrylate. Weitere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acrylamide, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylether wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

Beispiele für Monomere mit mehreren Doppelbindungen sind Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Neopentylglykol-, Hexamethylenglykol- oder Bisphenol-A-diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxy-

ethoxy)-diphenylpropan, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythrittriacyrat oder -tetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris-(2-acryloylethyl)isocyanurat.

Beispiele für höhermolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte oder Vinylether- oder Epoxy-Gruppen enthaltende Polyester, Polyurethane und Polyether. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 besitzen. Daneben können auch Vinylether-Monomere und -Oligomere, sowie maleat-terminierte Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyether-, Polyvinylether- und Epoxidhauptketten eingesetzt werden. Insbesondere Kombinationen von Vinylethergruppen tragenden Oligomeren und Polymeren, wie sie in der WO 90/01512 beschrieben sind, sind gut geeignet. Aber auch Copolymere aus Vinylether und Maleinsäure funktionalisierten Monomeren kommen in Frage. Solche ungesättigten Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.

Besonders geeignet sind z.B. Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, wie z. B. ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere hiervon, Alkydharze, Polybutadien und Butadien-Copolymere, Polyisopren und Isopren-Copolymere, Polymere und Copolymere mit (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von einem oder mehreren solcher Polymerer.

Werden solche radikalisch härtbaren Monomeren, Oligomeren/Polymere zusätzlich verwendet, so ist es zweckmässig, aber nicht unbedingt erforderlich, einen weiteren radikalisch zerfallenden Photoinitiator zuzusetzen. Solche Photoinitiatoren sind bekannt und werden grosstechnisch hergestellt. Beispiele sind Benzophenon, Benzophenonderivate, Acetophenon, Acetophenonderivate, wie beispielsweise  $\alpha$ -Hydroxycycloalkylphenylketone, Dialkoxyacetophenone,  $\alpha$ -Hydroxy- oder  $\alpha$ -Aminoacetophenone, 4-Aroyl-1,3-Dioxolane, Benzoinalkylether und Benzilketale, Monoacylphosphinoxide, Bisacylphosphinoxide, Ferrocene oder Titanocene.

Beispiele sind in der EP 284561 genannt. Derartige Polymersysteme, bei denen die Härtung/Vernetzung nach unterschiedlichen Mechanismen erfolgt, werden auch als Hybridsysteme bezeichnet.

Den erfindungsgemässen Zusammensetzungen können auch nicht reaktive Bindemittel zugesetzt werden, was besonders zweckmässig ist, wenn es sich bei den photopolymerisierbaren Verbindungen um flüssige oder viskose Substanzen handelt. Die Menge des nicht reaktiven Bindemittels kann z.B. 5-95, vorzugsweise 10-90 und besonders 40-90 Gew.-% betragen, bezogen auf den Gesamtfestkörper. Die Wahl des nicht reaktiven Bindemittels erfolgt je nach dem Anwendungsgebiet und den hierfür geforderten Eigenschaften wie zum Beispiel Entwickelbarkeit in wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Adhäsion auf Substraten und Sauerstoffempfindlichkeit.

Geeignete Bindemittel sind z.B. Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5000-2000000, bevorzugt 10000-1000000. Beispiele sind: Homo- und Copolymere Acrylate und Methacrylate, z.B. Copolymere aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure, Poly(methacrylsäurealkylester), Poly(acrylsäurealkylester); Celluloseester und -ether wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose; Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyether wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Copolymere aus Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polymere wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid), Polyester wie Poly(ethylenglykolterephthalat) und Poly(hexamethylenglykolsuccinat).

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Durchführung basenkatalysierter Reaktionen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass eine erfindungsgemässe Zusammensetzung wie vorstehend beschrieben, mit Licht einer Wellenlänge von 200 nm bis 650 nm bestrahlt wird.

In manchen Fällen kann es vorteilhaft sein, dass während oder nach der Belichtung erwärmt wird. Auf diese Weise lässt sich die Vernetzungsreaktion vielfach noch beschleunigen.

Die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemässen Zusammensetzungen reicht in der Regel von ca. 200 nm über das UV-Gebiet bis in den Infrarotbereich (ca. 20000 nm, insbesondere 1200 nm) und umspannt somit einen sehr breiten Bereich. Geeignete Strahlung enthält z.B. Sonnenlicht oder Licht, aus künstlichen Lichtquellen. Als Lichtquellen kommen daher eine

grosse Anzahl der verschiedensten Typen zur Anwendung. Es sind sowohl Punktquellen als auch flächenförmige Strahler (Lampenteppiche) geeignet. Beispiele sind: Kohlelichtbogenlampen, Xenon-Lichtbogenlampen, Quecksilbermitteldruck-, -hochdruck- und -niederdruckstrahler, gegebenenfalls mit Metall-Halogeniden dotiert (Metall-Halogenlampen), mikrowellenangeregte Metaldampflampen, Excimer Lampen, superaktinische Leuchtstoffröhren, Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, Elektronenblitzlampen, photographische Flutlichtlampen, Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen, erzeugt mittels Synchrotronen oder Laser-Plasma. Der Abstand zwischen Lampe und erfindungsgemäsem zu belichtenden Substrat kann je nach Anwendungszweck und Lampentyp bzw. -stärke variieren, z.B. zwischen 2 cm bis 150 cm. Speziell geeignet sind auch Laserlichtquellen, z.B. Excimer-Laser. Auch Laser im sichtbaren Bereich oder im IR-Bereich können eingesetzt werden. Hier ist die hohe Empfindlichkeit der erfindungsgemässen Materialien und die Möglichkeit der Anpassung eines Farbstoffes als Coinitiator an die Laserlinie sehr vorteilhaft. Nach dieser Methode können gedruckte Schaltungen in der Elektronikindustrie, lithographische Offsetdruckplatten oder Reliefdruckplatten sowie photographische Bildaufzeichnungsmaterialien hergestellt werden.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können für verschiedene Zwecke eingesetzt werden, beispielsweise als Druckfarbe, als Klarlack, als Weisslack, z.B. für Holz oder Metall, als Anstrichstoff, u.a. für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff, als Pulverlack, als tageslichthärthbarer Anstrich für Bauten- und Straßenmarkierung, für photographische Reproduktionsverfahren, für holographische Aufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsverfahren oder zur Herstellung von Druckplatten, die mit organischen Lösemitteln oder wässrig-alkalisch entwickelbar sind, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, als Zahnfüllmassen, als Klebstoffe, als drucksensitive Klebstoffe, als Laminierharze, als Aetz- oder Permanentresists und als Lötstoppmasken für elektronische Schaltungen, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massenhärtung (UV-Härtung in transparenten Formen) oder nach dem Stereolithographieverfahren, wie es z.B. in US 4575330 beschrieben ist, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen (z.B. styrolischen Polyestern, die gegebenenfalls Glasfasern und/oder andere Fasern und andere Hilfsstoffe, enthalten können) und anderen dickschichtigen Massen, zur Beschichtung oder Versiegelung von elektronischen Teilen oder als Überzüge für optische Fasern.

In Lacken verwendet man häufig Gemische eines Prepolymeren mit mehrfach ungesättigten Monomeren, die ausserdem noch ein einfach ungesättigtes Monomer enthalten. Das Pre-



polymere ist hierbei in erster Linie für die Eigenschaften des Lackfilmes massgebend, durch seine Variation kann der Fachmann die Eigenschaften des gehärteten Filmes beeinflussen. Das mehrfach ungesättigte Monomere fungiert als Vernetzer, das den Lackfilm unlöslich macht. Das einfach ungesättigte Monomere fungiert als reaktiver Verdünner, mit dessen Hilfe die Viskosität herabgesetzt wird, ohne dass ein Lösungsmittel verwendet werden muss.

Ungesättigte Polyesterharze werden meist in Zweikomponentensystemen zusammen mit einem einfach ungesättigten Monomer, vorzugsweise mit Styrol, verwendet. Für Photoresists werden oft spezifische Einkomponentensysteme verwendet, wie z.B. Polymaleinimide, Polychalkone oder Polyimide, wie sie in der DE 2308830 beschrieben sind.

Die erfindungsgemässen photohärtbaren Zusammensetzungen eignen sich z.B. als Beschichtungsstoffe für Substrate aller Art, z.B. Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Filmen, sowie Metalle wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co und GaAs, Si oder SiO<sub>2</sub>, auf denen eine Schutzschicht oder durch bildmässiges Belichten eine Abbildung aufgebracht werden soll.

Die Beschichtung der Substrate kann erfolgen, indem eine flüssige Zusammensetzung, eine Lösung oder Suspension auf das Substrat aufgebracht wird. Die Wahl des Lösungsmittels und die Konzentration richten sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und nach dem Beschichtungsverfahren. Das Lösungsmittel soll inert sein, d.h. es soll mit den Komponenten keine chemische Reaktion eingehen und es soll bei der Trocknung nach dem Beschichten wieder entfernt werden können. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Ketone, Ether und Ester, wie Methylethylketon, Isobutylmethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester und 3-Ethoxy-propionsäureethylester.

Die Lösung wird mittels bekannter Beschichtungsverfahren gleichförmig auf ein Substrat aufgebracht, z.B. durch Schleudern, Tauchen, Rakelbeschichtung, Vorhanggiessverfahren, Aufpinseln, Sprühen, speziell durch elektrostatisches Sprühen und Reverse-Roll-Beschichtung, sowie durch elektrophoretische Abscheidung. Es ist auch möglich, die lichtempfindliche Schicht auf einen temporären, flexiblen Träger zu bringen und dann durch Schichtübertragung via Lamination das endgültige Substrat, z.B. eine kupferkaschierte Leiterplatte, zu beschichten.

Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet. Der Schichtdickenbereich umfasst im allgemeinen Werte von ca. 0,1  $\mu\text{m}$  bis mehr als 100  $\mu\text{m}$ .

Die erfindungsgemässen strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen können auch bildmässig belichtet werden. Sie finden dann Anwendung als Negativresists. Sie eignen sich für die Elektronik (Galvanoresist, Aetzresist, Lötstopresist), die Herstellung von Druckplatten, wie Offsetdruckplatten, Flexo- und Hochdruckplatten oder Siebdruckformen, die Herstellung von Stempeln, den Einsatz beim Formteillätzen oder den Einsatz als Mikroresist bei der Herstellung integrierter Schaltkreise. Dementsprechend unterschiedlich sind die möglichen Schichtträger und die Verarbeitungsbedingungen der beschichteten Substrate.

Der Begriff "bildmässige" Belichtung beinhaltet sowohl die Belichtung durch eine Photomaske, die ein vorbestimmtes Muster enthält, beispielsweise ein Diapositiv, die Belichtung durch einen Laserstrahl, der beispielsweise computergesteuert über die Oberfläche des beschichteten Substrates bewegt wird und auf diese Weise ein Bild erzeugt, sowie die Bestrahlung mit computergesteuerten Elektronenstrahlen.

Nach der bildmässigen Belichtung des Materials und vor der Entwicklung kann es vorteilhaft sein, für kürzere Zeit eine thermische Behandlung durchzuführen. Dabei werden nur die belichteten Teile thermisch gehärtet. Die angewandten Temperaturen liegen im allgemeinen bei 50-150°C, bevorzugt bei 80-130°C; die Zeit für die thermische Behandlung liegt in der Regel zwischen 0,25 und 10 Minuten.

Ein weiteres Einsatzgebiet der Photohärtung ist die Metallbeschichtung, beispielsweise bei der Lackierung von Blechen und Tuben, Dosen oder Flaschenverschlüssen, sowie die Photohärtung auf Kunststoffbeschichtungen, beispielsweise von Fussboden- oder Wandbelägen auf PVC-Basis.

Beispiele für die Photohärtung von Papierbeschichtungen sind die farblose Lackierung von Etiketten, Schallplattenhüllen oder Buchumschlägen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Verbindung der Formel I, wie vorstehend beschrieben, als Photoinitiator für photochemisch induzierte basenkatalysierte Additions- oder Substitutionsreaktionen, insbesondere zur Härtung von Formteilen aus

Verbundmassen, worin die Reste  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  und  $m$  die vorstehend angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die vorstehend genannte Verwendung zur Herstellung von Beschichtungen, Formmassen oder photostrukturierten Schichten.

Die Verbundmasse besteht in der Regel aus einem selbsttragenden Matrixmaterial, z.B. einem Glasfasergewebe, oder auch beispielsweise Pflanzenfasern [vgl. K.-P. Mieck, T. Reussmann in Kunststoffe 85 (1995), 366-370], das mit der lichthärtenden Formulierung durchtränkt wird. Mit den erfindungsgemässen Verbindungen hergestellte Formteile aus Verbundmassen erreichen eine hohe mechanische Stabilität und Widerstandsfähigkeit. Die erfindungsgemässen Verbindungen sind auch als Photohärter in Form-, Tränk- und Überzugsmassen, wie sie beispielsweise in der EP 7086 beschrieben sind, einsetzbar. Solche Massen sind beispielsweise Feinschichtharze, an die hohe Anforderungen bezüglich der Härungsaktivität und Vergilbungsresistenz gestellt werden, faserverstärkte Formstoffe, wie z.B. plane, längs- oder quergewellte Lichtplatten.

Beispiele und Bevorzugungen für basenkatalysierte Additions- oder Substitutionsreaktionen sind vorstehend genannt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer wie oben beschriebenen Zusammensetzung beschichtet ist, sowie ein Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, in welchem ein beschichtetes Substrat bildmässig belichtet wird und danach die unbelichteten Anteile mit einem Lösemittel entfernt werden. Insbesondere interessant ist dabei die vorstehend erwähnte Belichtung mittels eines Laserstrahls.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen zur Herstellung von Beschichtungen, Formmassen oder photostrukturierten Schichten.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind polymerisierte oder vernetzte erfindungsgemässe Zusammensetzungen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozentsen beziehen sich, ebenso wie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen, auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist. Wenn Alkyl- oder Alkoxyreste mit

mehr als drei C-Atomen ohne Hinweis auf deren isomere Form angegeben sind, so beziehen sich die Angaben auf die jeweiligen n-Isomere.

In den Beispielen werden folgende Abkürzungen verwendet:

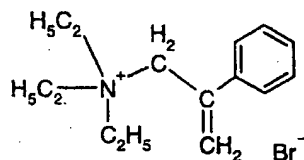
"Ar" für Aryl, "DMSO" für Dimethylsulfoxid, "I.R." für Infrarot Spektren, "<sup>1</sup>H NMR" für Wasserstoff-Kernresonanzspektren (Angabe der Verschiebungswerte in ppm), "m.p." für Schmelzpunkt.

### Beispiele A: Herstellung der Bromide

#### Allgemeines Verfahren:

Ein Äquivalent der jeweiligen Stickstoffbase wird in Toluol bei Raumtemperatur gerührt. Ein Äquivalent 3-Bromo-2-phenylpropen in Toluol wird zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Das ausgefallene Bromid wird filtriert und mit Toluol gewaschen. Man erhält das Produkt in Ausbeuten von 60 bis 70 %.

#### Beispiel A1



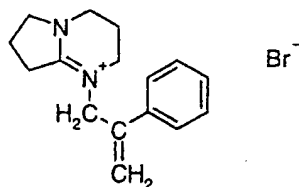
Analyse berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>BrN · 1 H<sub>2</sub>O: C 56.97; H 8.29; N 4.43. Gefunden: C 56.92; H 8.30; N 4.19.

m.p.: 90-93°C.

I.R. (KBr) 1617 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (d<sub>6</sub>-DMSO): 7.56 (2H, m, ArH), 7.40 (3H, m, ArH), 5.80 (1H, s, =CH), 5.74 (1H, s, =CH), 4.41 (2H, s, N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>), 3.07 (6H, q, J = 7.2Hz), 1.11 (9H, t, J = 7.1Hz).

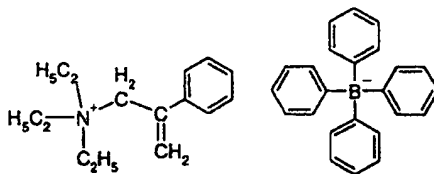
m/z (ESI-MS) : 218 (Ammonium Kation); 79 und 81 (Bromid Anion).

Beispiel A2

$^1\text{H}$  NMR ( $d_6$ -DMSO): 7.52-7.10 (5H, m, ArH), 5.56 (1H, s, =CH), 5.24 (1H, s, =CH), 4.56 (2H, s,  $\text{N}^+\text{-CH}_2$ ), 3.68 (2H, t,  $J = 7.2\text{Hz}$ ), 3.38 (4H, m), 3.01 (2H, d,  $J = 7.8\text{Hz}$ ), 2.05 (4H, m).  
 $m/z$  : (ESI-TOF-MS) : 241 (Ammonium Kation).

**Beispiele B: Herstellung der Boratsalze**Allgemeines Verfahren zur Herstellung der Tetraphenylborat-Salze

Ein Äquivalent des jeweiligen Bromids wird bei Raumtemperatur in Wasser gerührt und ein Äquivalent einer wässrigen Lösung von Natriumtetraphenylborat wird zugegeben. Das ausgefallene Tetraphenylboratsalz wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt in einer Ausbeute von 95%.

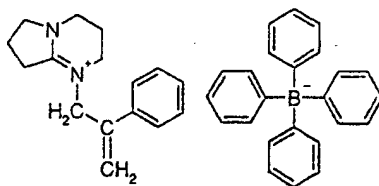
Beispiel B1

Analyse berechnet für  $\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{BN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  : C 81.66; H 8.43; N 2.44. Gefunden: C 81.31; H 7.94; N 2.24.

m.p. = 165-166°C. I.R. (KBr)  $1579 \text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $d_6$ -DMSO): 7.55 (2H, m, ArH), 7.41 (3H, m, ArH), 7.17 (8H, m, ArH), 6.91 (12H, m, ArH), 5.79 (1H, s, =CH), 5.75 (1H, s, =CH), 4.38 (2H, s,  $\text{N}^+\text{-CH}_2$ ), 3.07 (6H, q,  $J = 7.2\text{Hz}$ ), 1.10 (9H, t,  $J = 7.1\text{Hz}$ ).

$m/z$  (ESI-TOF-MS) : 218 (Ammonium Kation); 319 (Borat Anion).

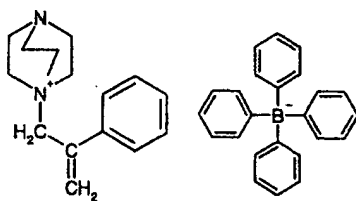
Beispiel B2

Analyse berechnet für  $C_{40}H_{41}BN_2 \cdot 0.4 H_2O$  : C 84.61; H 7.42; N 4.93. Gefunden: C 84.67; H 7.44; N 4.76.

m.p. = 141-142°C.

I.R. (KBr) 1673  $cm^{-1}$ .

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 7.33 (11H, m, ArH), 7.10 (2H, m, ArH), 6.91 (12H, m, ArH), 5.37 (1H, s, =CH), 4.87 (1H, s, =CH), 3.61 (2H, s,  $N^+-CH_2$ ), 2.92 (2H, t,  $J = 7.2Hz$ ), 2.66 (2H, t,  $J = 5.5Hz$ ), 2.48 (2H, t,  $J = 5.8Hz$ ), 1.93 (2H, t,  $J = 7.6Hz$ ), 1.51 (2H, m), 1.36 (2H, t,  $J = 5.7Hz$ ).  
m/z (ESI-MS) : 241 (Ammonium Kation); 319 (Borat Anion).

Beispiel B3

Analyse berechnet für  $C_{39}H_{41}BN_2 \cdot 0.75 H_2O$  : C 83.34; H 7.62; N 4.98. Gefunden: C 83.36; H 7.49; N 4.66.

m.p. = 222-223°C.

$^1H$  NMR ( $d_6$ -DMSO): 7.58 (2H, m, ArH), 7.42 (3H, m, ArH), 7.17 (8H, m, ArH), 6.92 (8H, m, ArH), 6.78 (4H, m, ArH), 5.93 (1H, s, =CH), 5.71 (1H, s, =CH), 4.43 (2H, s,  $N^+-CH_2$ ), 3.14 (6H, m), 2.93 (6H, m).

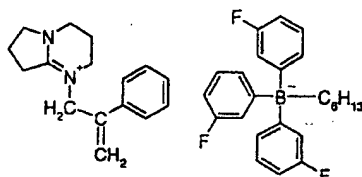
m/z (ESI-TOF-MS) : 229 (Ammonium Kation); 319 (Borat Anion).

Allgemeines Verfahren zur Herstellung der Tris(3-fluorophenyl)hexylborat-Salzes:

Ein Äquivalent des jeweiligen Bromids wird bei Raumtemperatur in Wasser gerührt und ein Äquivalent einer methanolischen Lösung von Tetramethylammonium-tris(3-fluorophenyl)hexylborat zugegeben. Das ausgefallene Tris(3-fluorophenyl)hexylboratsalz wird abfiltriert, mit

Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt in einer Ausbeute von 85%.

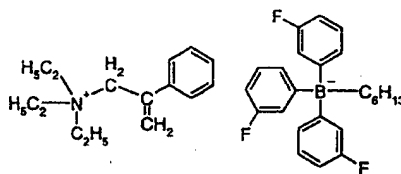
#### Beispiel B4



$^1\text{H}$  NMR ( $d_6$ -DMSO): 7.43 (5H, m, ArH), 6.96 (9H, m, ArH), 6.53 (3H, m, ArH), 5.56 (1H, s, =CH), 5.21 (1H, s, =CH), 4.54 (2H, s,  $\text{N}^+\text{-CH}_2$ ), 3.67 (2H, t,  $J = 7.2\text{Hz}$ ), 3.34 (4H, m), 2.98 (2H, t,  $J = 7.8\text{Hz}$ ), 1.97 (4H, m), 1.57 (6H, br. s.), 0.8 (7H, m).

$m/z$  (ESI-TOF-MS) : 241 (Ammonium Kation); 381 (Borat Anion).

#### Beispiel B5



Analyse berechnet für  $\text{C}_{39}\text{H}_{49}\text{BF}_3\text{N}$  : C 78.12; H 8.24; F 9.50; N 2.33. Gefunden: C 77.90; H 8.32; F 9.41; N 2.80.

$m.p.$  = 72-74°C.

I.R. (KBr) 1594  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $d_6$ -DMSO): 7.55 (2H, m, ArH), 7.41 (3H, m, ArH), 6.95 (6H, m, ArH), 6.78 (3H, m, ArH), 6.55 (3H, m, ArH), 5.79 (1H, s, =CH), 5.75 (1H, s, =CH), 4.38 (2H, s,  $\text{N}^+\text{-CH}_2$ ), 3.07 (6H, q,  $J = 7.2\text{Hz}$ ), 1.12 (15H, m), 0.80 (7H, m).

$m/z$  (ESI-TOF-MS) : 218 (Ammonium Kation); 381 (Borat Anion).

### Applikationsbeispiel C

#### Beispiel C1:

Es wird eine Zusammensetzung durch Mischen der folgenden Komponenten hergestellt:

100.0 Teile	Epoxyphenol Novolak ( <sup>RTM</sup> GY1180; Ciba Spezialitätenchemie)
200.0 Teile	Polyacrylat mit Carbonylgruppen ( <sup>RTM</sup> CARBOSET 525; B.F. Goodrich)
9.0 Teile	latente Base (=3%)
1.5 Teile	Isopropylthioxanthon (ITX) (=0.5%)
500.0 Teile	Aceton

Die so erhaltene Formulierung wird mit einer 100 µm Spiraltrinkel auf eine Aluminiumblech aufgebracht und 15 Minuten bei 50°C vorgetrocknet. Auf diese Schicht wird eine Polyesterfolie aufgebracht und darauf ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen unterschiedlicher optischer Dichte (Stouffer Keil) aufgelegt. Die Probe wird mit einer zweiten UV-transparenten Folie abgedeckt und auf einer Metallplatte mittels Vakuum angepresst. Die Belichtung erfolgt in einer ersten Testreihe während 80 Sekunden, in einer zweiten während 160 Sekunden und in einer dritten während 320 Sekunden im Abstand von 60 cm mittels einer 3kW Metallhalogenid Lampe (ORC SMX3000). Nach der Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt und die belichtete Schicht wird in einem Ultraschallbad bei 23°C in Ethanol 5 Minuten lang entwickelt. Die Trocknung erfolgt bei 120°C während 5 Minuten in einem Umluftofen. Die Empfindlichkeit des verwendeten Initiatorsystems wird durch die Angabe der letzten klebefrei abgebildeten Keilstufe charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen ist, desto empfindlicher ist das getestete System.

Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

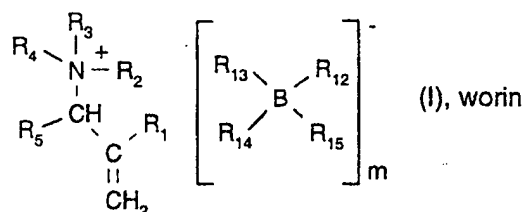
Tabelle 1

Photoinitiator aus Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen nach		
	80 Sek.	160 Sek.	320 Sek.
B1	11	13	15
B2	9	11	13



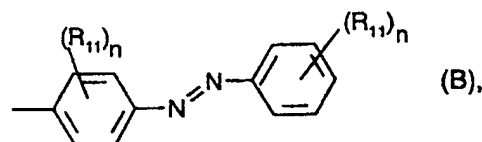
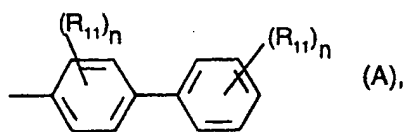
Patentansprüche

## 1. Verbindungen der Formel (I)



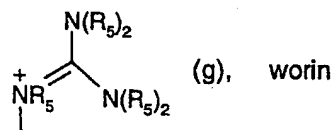
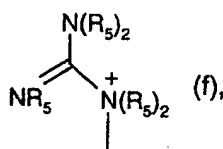
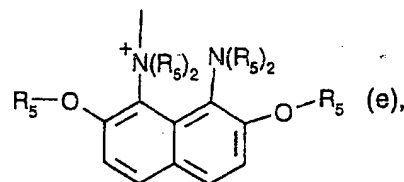
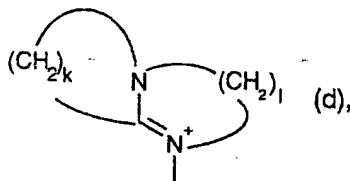
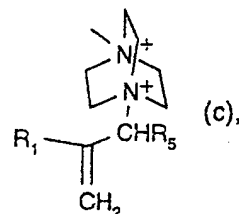
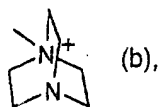
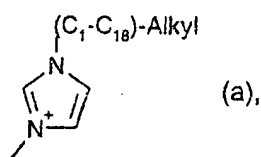
$m$  1 oder 2 ist und der Anzahl positiver Ladungen des Kations entspricht;

$R_1$  Phenyl, Naphthyl, Phenanthryl, Anthracyl, Pyrenyl, 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl, 5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthyl, Thienyl, Benzo[b]thienyl, Naphto[2,3-b]thienyl, Thianthrenyl, Dibenzofuryl, Chromenyl, Xanthenyl, Thioxanthenyl, Phenoxathiinyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Indolizinyll, Isoindolyl, Indolyl, Indazolyl, Purinyl, Chinolizinyll, Isochinolyl, Chinolyl, Phthalazinyl, Naphthyridinyl, Chinoxalinyll, Chinazolinyll, Cinnolinyll, Pteridinyl, Carbazolyl,  $\beta$ -Carbolinyll, Phenanthridinyl, Acridinyl, Perimidinyl, Phenanthrolinyl, Phenazinyl, Isothiazolyl, Phenothiazinyl, Isoxazolyl, Furazanyl, Terphenyl, Stilbenyl, Fluorenyll oder Phenoxazinyl darstellt, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{18}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{18}$ -Alkinyll,  $C_1$ - $C_{18}$ -Halogenalkyl,  $NO_2$ ,  $NR_6R_7$ ,  $N_3$ ,  $OH$ ,  $CN$ ,  $OR_8$ ,  $SR_8$ ,  $C(O)R_9$ ,  $C(O)OR_{10}$  oder Halogen ein- oder mehrfach substituiert sind, oder  $R_1$  einen Rest der Formeln A oder B



bedeutet;

$R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{18}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{18}$ -Alkinyll oder Phenyl sind oder unabhängig voneinander  $R_2$  und  $R_3$  und/oder  $R_4$  und  $R_3$  eine  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkylenbrücke bilden; oder  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, eine Phosphazenen-Base vom Typ  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_4$  oder eine Gruppe der Strukturformeln (a), (b), (c), (d), (e), (f) oder (g) bilden



k und l unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 12 bedeuten;

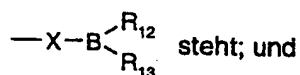
R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl sind;

R<sub>11</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkynyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Halogenalkyl, NO<sub>2</sub>, NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, OH, CN, OR<sub>8</sub>, SR<sub>8</sub>, C(O)R<sub>9</sub>, C(O)OR<sub>10</sub> oder Halogen ist; und

n 0 oder eine Zahl 1, 2 oder 3 ist;

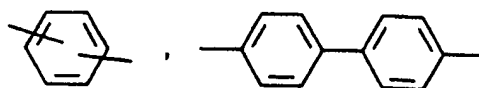
R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> und R<sub>14</sub> für Phenyl oder einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff stehen, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkynyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Halogenalkyl, NO<sub>2</sub>, OH, CN, OR<sub>8</sub>, SR<sub>8</sub>, C(O)R<sub>9</sub>, C(O)OR<sub>10</sub> oder Halogen ein- oder mehrfach substituiert sind;

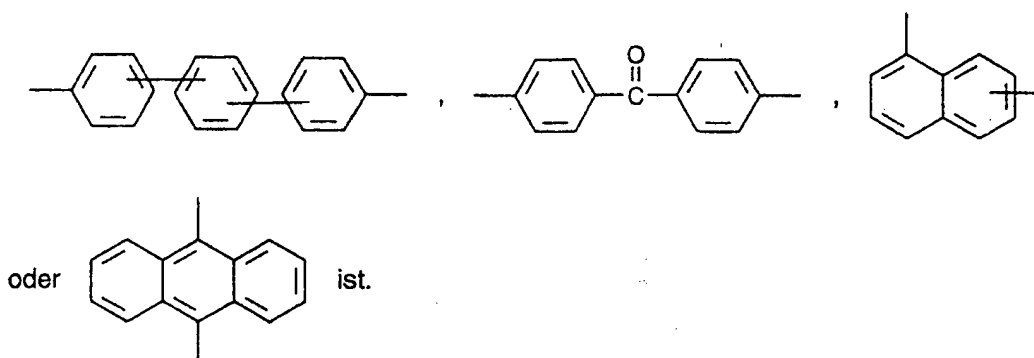
R<sub>15</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, Phenyl oder einen anderen aromatischen Kohlenwasserstoff darstellt, wobei die Reste Phenyl und aromatischer Kohlenwasserstoff unsubstituiert oder mit C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkynyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Halogenalkyl, NO<sub>2</sub>, OH, CN, OR<sub>8</sub>, SR<sub>8</sub>, C(O)R<sub>9</sub>, C(O)OR<sub>10</sub> oder Halogen ein- oder mehrfach substituiert sind, oder R<sub>15</sub> für einen Rest



X C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylen, welches durch -O-, -S- oder NR<sub>8</sub> unterbrochen ist,

bedeutet oder X

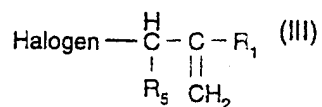




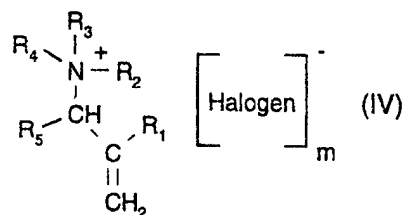
2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin  $R_1$  Phenyl, Naphthyl, Pyrenyl, Thioxanthyl oder Phenothiazinyl bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Halogenalkyl,  $NR_6R_7$ , CN,  $NO_2$ ,  $SR_8$  oder  $OR_8$  ein- oder mehrfach substituiert sind.
3. Verbindungen nach Anspruch 1, worin  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff sind oder  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $R_2$  und  $R_3$  und/oder  $R_4$  und  $R_3$  unabhängig voneinander eine  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkylenbrücke bilden; oder  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, eine Gruppe der Strukturformeln (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) oder eine Phosphazenen-Base vom Typ  $P_1$ ,  $P_2$  oder  $P_4$  bilden.
4. Verbindungen nach Anspruch 1, worin  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$   $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, mit dem Stickstoffatom eine Gruppe der Strukturformeln (a), (b), (c), (d) oder (e) bilden.
5. Verbindungen nach Anspruch 1, worin  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$  Phenyl, Biphenyl, Naphthyl, Anthracyl oder Phenanthryl sind, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Halogenalkyl,  $NO_2$ , OH, CN,  $OR_8$ , oder Halogen ein- oder mehrfach substituiert sind, bedeuten und  $R_{15}$   $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder mit  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{18}$ -Halogenalkyl,  $NO_2$ , OH, CN,  $OR_8$  oder Halogen ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl bedeutet.
6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt eine Stickstoffbase der Formel II



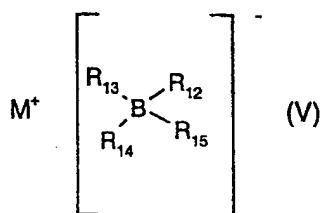
mit einem  $\alpha$ -Halogenalken der Formel III



zu einer Verbindung der Formel IV



umgesetzt wird, und in einem zweiten Schritt die Verbindung der Formel IV mit einer Verbindung der Formel V



zur Verbindung der Formel I umgesetzt wird, worin

**Halogen** Brom oder Iod bedeutet und

**M** Na, K oder Ammonium ist und die Reste

**R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> und R<sub>15</sub>** die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

7. Zusammensetzung, enthaltend

A) mindestens eine Verbindung der Formel (I)

B) mindestens eine organische Verbindung, welche zu einer basenkatalysierten Additions- oder Substitutionsreaktion befähigt ist.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, worin die Komponente B) ein anionisch polymerisierbares oder vernetzbares organisches Material ist.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 7, worin die Komponente B) eines der folgenden Systeme bedeutet:

- a) ein Acrylatcopolymer mit Alkoxysilan- bzw. Alkoxysiloxan-Seitengruppen,
- b) ein Zweikomponentensystem aus einem hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylat und/oder Polyester und einem aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanat,
- c) ein Zweikomponentensystem aus einem funktionellen Polyacrylat und einem Polyepoxid, wobei das Polyacrylat Carboxyl- oder Anhydridgruppen enthält,
- d) ein Zweikomponentensystem aus einem fluormodifizierten oder siliconmodifizierten hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylat oder Polyester und einem aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanat,
- e) ein Zweikomponentensystem aus einem (Poly)ketimin und einem aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanat,
- f) ein Zweikomponentensystem aus einem (Poly)ketimin und einem ungesättigten Acrylatharz oder einem Acetoacetatharz oder Methyl- $\alpha$ -acrylamido-methylglykolat,
- h) ein Zweikomponentensystem aus einem (Poly)oxazolidin und einem anhydridgruppenhaltigen Polyacrylat oder einem ungesättigten Acrylatharz oder einem Polyisocyanat,
- i) ein Zweikomponentensystem aus einem epoxygruppenhaltigen Polyacrylat und einem carboxylgruppenhaltigen Polyacrylat,
- l) ein Polymeres auf Basis von Allyl-glycidylether.
- m) ein Zweikomponentensystem aus einem (Poly)alkohol und einem (Poly)isocyanat,
- n) ein Zweikomponentensystem aus einer  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindung und einer Verbindung mit aktivierten  $\text{CH}_2$ -Gruppen.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 7, worin die Komponente B) eines der folgenden Systeme bedeutet:

- b) ein Zweikomponentensystem aus einem hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylat und/oder Polyester und einem aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanat,
- c) ein Zweikomponentensystem aus einem funktionellen Polyacrylat und einem Polyepoxid, wobei das Polyacrylat Carboxyl- oder Anhydridgruppen enthält,
- i) ein Zweikomponentensystem aus einem epoxygruppenhaltigen Polyacrylat und einem carboxylgruppenhaltigen Polyacrylat,
- m) ein Zweikomponentensystem aus einem (Poly)alkohol und einem (Poly)isocyanat,
- n) ein Zweikomponentensystem aus einer  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindung und einer Verbindung mit aktivierten  $\text{CH}_2$ -Gruppen.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 7, worin die Komponente B ein Epoxidharz oder ein Gemisch aus verschiedenen Epoxidharzen ist.
  12. Zusammensetzung nach Anspruch 7, worin die Komponente A) in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B), enthalten ist.
  13. Zusammensetzung nach Anspruch 7, welche zusätzlich einen Sensibilisator enthält, der aus der Gruppe Thioxanthone, Oxazine, Acridine, Phenazine oder Rhodamine ausgewählt ist.
  14. Verfahren zur Durchführung basenkatalysierter Reaktionen, dadurch gekennzeichnet dass eine Zusammensetzung nach Anspruch 7 mit Licht einer Wellenlänge von 200 nm bis 650 nm bestrahlt wird.
  15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass während oder nach der Belichtung erwärmt wird.
  16. Verwendung einer organischen Verbindung der Formel I als Photoinitiator für photochemisch induzierte basenkatalysierte Additions- oder Substitutionsreaktionen.
  17. Verwendung einer organischen Verbindung der Formel I zur Herstellung von Beschichtungen, Formmassen oder photostrukturierten Schichten.
  18. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung nach Anspruch 7 beschichtet ist.
  19. Polymerisierte oder vernetzte Zusammensetzung nach Anspruch 7.
-

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PL./EP 99/05790

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C211/63 G03F7/027 G03F7/004 C07D471/04 C07D471/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C G03F C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 223 587 A (MEAD CORP) 27 May 1987 (1987-05-27) the whole document & US 4 772 530 A cited in the application ---	1,7-10
A	GB 2 307 474 A (CIBA GEIGY AG) 28 May 1997 (1997-05-28) cited in the application abstract; claim 1 ---	1,7-10
A	EP 0 775 706 A (CIBA GEIGY) 28 May 1997 (1997-05-28) cited in the application abstract ---	1,7-10
	---	
	---/---	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 November 1999

Date of mailing of the international search report

26/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rufet, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC./EP 99/05790

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 539 632 A (MORRIS LEO R) 10 November 1970 (1970-11-10) cited in the application abstract ----	1
A	EP 0 548 826 A (HOECHST AG) 30 June 1993 (1993-06-30) abstract; claim 1 ----	1
A	EP 0 367 164 A (HOECHST AG) 9 May 1990 (1990-05-09) page 8, line 53-58; claim 1 -----	1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05790

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0223587	A	27-05-1987	US 4772541 A	20-09-1988
			BR 8605710 A	18-08-1987
			CA 1284740 A	11-06-1991
			DE 3650107 D	24-11-1994
			DE 3650107 T	24-05-1995
			DK 553786 A	21-05-1987
			EP 0389067 A	26-09-1990
			JP 2726258 B	11-03-1998
			JP 62143044 A	26-06-1987
			JP 2711447 B	10-02-1998
			JP 62150242 A	04-07-1987
			KR 9402538 B	25-03-1994
			US 4977511 A	11-12-1990
			US 4842980 A	27-06-1989
			US 4865942 A	12-09-1989
			US 4937159 A	26-06-1990
			US 5151520 A	29-09-1992
			US 5035621 A	30-07-1988
			US 4895880 A	23-01-1990
			US 4772530 A	20-09-1988
			US 4800149 A	24-01-1989
GB 2307474	A	28-05-1997	AU 7179596 A	29-05-1997
			BE 1010761 A	05-01-1999
			BR 9605697 A	18-08-1998
			CA 2191050 A	25-05-1997
			CN 1158854 A	10-09-1997
			DE 19648313 A	28-05-1997
			ES 2126499 A	16-03-1999
			FR 2741622 A	30-05-1997
			IT MI962438 A	22-05-1998
			JP 9188685 A	22-07-1997
			NL 1004597 C	07-01-1998
			NL 1004597 A	27-05-1997
			SG 43445 A	17-10-1997
EP 0775706	A	28-05-1997	AU 7179396 A	29-05-1997
			BR 9605672 A	18-08-1998
			CA 2191052 A	25-05-1997
			CN 1160058 A	24-09-1997
			JP 9188684 A	22-07-1997
			US 5807905 A	15-09-1998
US 3539632	A	10-11-1970	NONE	
EP 0548826	A	30-06-1993	DE 4142541 A	24-06-1993
			CA 2085809 A	22-06-1993
			DE 59208394 D	28-05-1997
			JP 6172272 A	21-06-1994
			US 5563016 A	08-10-1996
			US 5475119 A	12-12-1995
EP 0367164	A	09-05-1990	DE 3936146 A	10-05-1990
			JP 2172990 A	04-07-1990
			JP 2802318 B	24-09-1998
			US 5053537 A	01-10-1991

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PL /EP 99/05790

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C211/63 G03F7/027 G03F7/004 C07D471/04 C07D471/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C G03F C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 223 587 A (MEAD CORP) 27. Mai 1987 (1987-05-27) das ganze Dokument & US 4 772 530 A in der Anmeldung erwähnt ----	1,7-10
A	GB 2 307 474 A (CIBA GEIGY AG) 28. Mai 1997 (1997-05-28) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Anspruch 1 ----	1,7-10
A	EP 0 775 706 A (CIBA GEIGY) 28. Mai 1997 (1997-05-28) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ----- -/-	1,7-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

### Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. November 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/11/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rufet, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05790

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 539 632 A (MORRIS LEO R) 10. November 1970 (1970-11-10) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	1
A	EP 0 548 826 A (HOECHST AG) 30. Juni 1993 (1993-06-30) Zusammenfassung; Anspruch 1 ---	1
A	EP 0 367 164 A (HOECHST AG) 9. Mai 1990 (1990-05-09) Seite 8, Zeile 53-58; Anspruch 1 -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung an, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PL./EP 99/05790

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0223587 A	27-05-1987	US 4772541 A	20-09-1988
		BR 8605710 A	18-08-1987
		CA 1284740 A	11-06-1991
		DE 3650107 D	24-11-1994
		DE 3650107 T	24-05-1995
		DK 553786 A	21-05-1987
		EP 0389067 A	26-09-1990
		JP 2726258 B	11-03-1998
		JP 62143044 A	26-06-1987
		JP 2711447 B	10-02-1998
		JP 62150242 A	04-07-1987
		KR 9402538 B	25-03-1994
		US 4977511 A	11-12-1990
		US 4842980 A	27-06-1989
		US 4865942 A	12-09-1989
		US 4937159 A	26-06-1990
		US 5151520 A	29-09-1992
		US 5035621 A	30-07-1988
		US 4895880 A	23-01-1990
		US 4772530 A	20-09-1988
		US 4800149 A	24-01-1989
GB 2307474 A	28-05-1997	AU 7179596 A	29-05-1997
		BE 1010761 A	05-01-1999
		BR 9605697 A	18-08-1998
		CA 2191050 A	25-05-1997
		CN 1158854 A	10-09-1997
		DE 19648313 A	28-05-1997
		ES 2126499 A	16-03-1999
		FR 2741622 A	30-05-1997
		IT MI962438 A	22-05-1998
		JP 9188685 A	22-07-1997
		NL 1004597 C	07-01-1998
		NL 1004597 A	27-05-1997
		SG 43445 A	17-10-1997
EP 0775706 A	28-05-1997	AU 7179396 A	29-05-1997
		BR 9605672 A	18-08-1998
		CA 2191052 A	25-05-1997
		CN 1160058 A	24-09-1997
		JP 9188684 A	22-07-1997
		US 5807905 A	15-09-1998
US 3539632 A	10-11-1970	KEINE	
EP 0548826 A	30-06-1993	DE 4142541 A	24-06-1993
		CA 2085809 A	22-06-1993
		DE 59208394 D	28-05-1997
		JP 6172272 A	21-06-1994
		US 5563016 A	08-10-1996
		US 5475119 A	12-12-1995
EP 0367164 A	09-05-1990	DE 3936146 A	10-05-1990
		JP 2172990 A	04-07-1990
		JP 2802318 B	24-09-1998
		US 5053537 A	01-10-1991